

PCT/JP 2004/005285
14. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

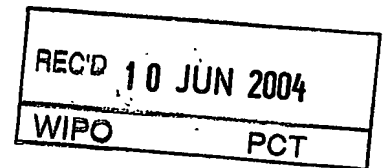
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 1 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 0 9 8 3 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 0 9 8 3 5]

出 願 人 日 本 曹 達 株 式 会 社
Applicant(s):

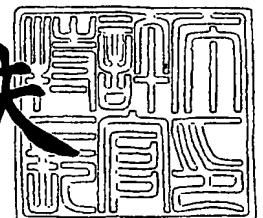


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 4 5 5 7 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 03P00022

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社
高機能材料研究所内

【氏名】 木村 信夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社
高機能材料研究所内

【氏名】 藤田 佳孝

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社
高機能材料研究所内

【氏名】 中本 憲史

【特許出願人】

【識別番号】 000004307

【氏名又は名称】 日本曹達株式会社

【代理人】

【識別番号】 100113860

【弁理士】

【氏名又は名称】 松橋 泰典

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005256


【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0303064



【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 単分子膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活性水素を含む基材の表面上への単分子膜製造方法において、水酸基、炭化水素オキシ基またはアシルオキシ基を加水分解性基とする金属系界面活性剤を含む溶液をスピコート法、ロールコート法、メイヤー法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、刷毛塗り法及びスプレー法からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の方法により塗布する工程を有することを特徴とする単分子膜製造方法。

【請求項 2】 活性水素を含む基材の表面上への単分子膜製造方法において、該基板上に、炭化水素オキシ基またはアシルオキシ基を加水分解性基とする金属系界面活性剤を含む溶液を滴下し、滴下された溶液に上部より圧力をかけ基板上に拡散させることを特徴とする単分子膜製造方法。

【請求項 3】 滴下された溶液に上部より圧力をかける方法が、基材表面にフィルム、シートまたは平板を重ねて圧延する方法であることを特徴とする請求項 2 に記載の単分子膜製造方法。

【請求項 4】 塗布する工程の後、該基板を洗浄する工程を設けることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の単分子膜製造方法。

【請求項 5】 塗布する工程の後、該基板を加熱する工程を設けることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の単分子膜製造方法。

【請求項 6】 金属系界面活性剤を含む溶液が、さらに金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させる触媒を含む有機溶媒溶液であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の単分子膜製造方法。

【請求項 7】 有機溶媒が、炭化水素系溶媒であることを特徴とする請求項 6 に記載の単分子膜製造方法。

【請求項 8】 金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させる触媒が、金属酸化物、金属アルコキシド部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒、及び酸触媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 いずれかに記載の単分子膜製造方法。

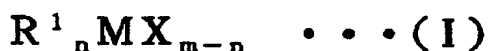
【請求項 9】 金属アルコキシドの部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有することを特徴とする請求項 8 に記載の単分子膜製造方法。

【請求項 10】 金属アルコキシドの部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、金属アルコキシドに対し 0.5 ～ 2.0 倍モル未満の水を用い、 $-100 \sim 20^{\circ}\text{C}$ で加水分解して得られた生成物であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の単分子膜製造方法。

【請求項 11】 金属酸化物または金属アルコキシド部分加水分解生成物中の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 8 ～ 10 のいずれかに記載の単分子膜製造方法。

【請求項 12】 水酸基、炭化水素オキシ基、またはアシルオキシ基を加水分解性基とする金属系界面活性剤が、式 (I)

【化1】



(式中、 R^1 は、1価炭化水素基、置換基を有する 1 価炭化水素基、1 価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む 1 価炭化水素基、または、連結基を含む 1 価ハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、Xは、水酸基、炭化水素オキシ基、またはアシルオキシ基を表し、n は、 $1 \sim (m-1)$ のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが 2 以上の場合、 R^1 は、同一または相異なってもよく、 $(m-n)$ が 2 以上の場合、Xは、同一または相異なってもよい。) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の単分子膜製造方法。

【請求項 13】 金属系界面活性剤を含む塗布する溶液が、所定量の水分を含む溶液であることを特徴とする請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の単分子膜製造方法。

【請求項 14】 基材が、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、紙、繊維及び皮革から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載の単分子膜製造方法。

【請求項 15】 単分子膜が、前記基材表面に金属－酸素結合を介して共有結合した化学吸着膜であることを特徴とする請求項 1～14 のいずれかに記載の単分子膜製造方法。

【請求項 16】 単分子膜が、自己組織化膜であることを特徴とする請求項 1～15 のいずれかに記載の単分子膜の製造方法。

【請求項 17】 活性水素を含む基材の表面上へ、水酸基、炭化水素オキシ基またはアシルオキシ基を加水分解性基とする金属系界面活性剤を含む溶液をスピコート法、ロールコート法、メイヤー法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、刷毛塗り法及びスプレー法からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の方法により塗布することによって得られることを特徴とする単分子膜。

【請求項 18】 活性水素を含む基材の表面上へ、炭化水素オキシ基またはアシルオキシ基を加水分解性基とする金属系界面活性剤を含む溶液を滴下し、滴下された溶液に上部より圧力をかけ基板上に拡散させることにより得られることを特徴とする単分子膜。

【請求項 19】 滴下された溶液に上部より圧力をかける方法が、基材表面にフィルム、シートまたは平板を重ねて圧延する方法であることを特徴とする請求項 18 に記載の単分子膜。

【請求項 20】 塗布する工程の後、該基板を洗浄する工程を設けることを特徴とする請求項 17～19 のいずれかに記載の単分子膜。

【請求項 21】 塗布する工程の後、該基板を加熱する工程を設けることを特徴とする請求項 17～20 のいずれかに記載の単分子膜。

【請求項 22】 金属系界面活性剤を含む溶液が、さらに金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させる触媒を含む有機溶媒溶液であることを特徴とする請求項 17～21 のいずれかに記載の単分子膜。

【請求項 23】 有機溶媒が、炭化水素系溶媒であることを特徴とする請求項 22 に記載の単分子膜。

【請求項 24】 金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させる触媒が、金属酸化物、金属アルコキシド部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒、及び酸触媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 17～23 いずれかに記載の単分子膜。

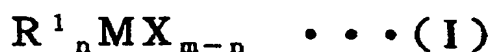
【請求項 25】 金属アルコキシドの部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有することを特徴とする請求項 24 に記載の単分子膜。

【請求項 26】 金属アルコキシドの部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、金属アルコキシドに対し 0.5～2.0 倍モル未満の水を用い、 $-100\sim 20^{\circ}\text{C}$ で加水分解して得られた生成物であることを特徴とする請求項 24 または 25 に記載の単分子膜。

【請求項 27】 金属酸化物または金属アルコキシド部分加水分解生成物中の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 24～26 のいずれかに記載の単分子膜。

【請求項 28】 水酸基、炭化水素オキシ基、またはアシルオキシ基を加水分解性基とする金属系界面活性剤が、式 (I)

【化 2】



(式中、 R^1 は、1価炭化水素基、置換基を有する 1 価炭化水素基、1 価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む 1 価炭化水素基、または、連結基を含む 1 価ハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、Xは、水酸基、炭化水素オキシ基またはアシルオキシ基を表し、nは、 $1\sim(m-1)$ のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが 2 以上の場合、 R^1 は、同一または相異なっているいてもよく、 $(m-n)$ が 2 以上の場合、Xは、同一または相異なっているいてもよい。) で表される化合物であることを特徴とする請求項 17～27 のいずれかに記載の単分子膜。

【請求項 29】 金属系界面活性剤を含む塗布する溶液が、所定量の水分を含む溶液であることを特徴とする請求項 17～28 のいずれかに記載の単分子膜。

【請求項 30】 基材が、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、紙、繊維及び皮革から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項 17～29 のいずれかに記載の単分子膜。

【請求項 31】 単分子膜が、前記基材表面に金属－酸素結合を介して共有結合した化学吸着膜であることを特徴とする請求項 17～30 のいずれかに記載の単分子膜。

【請求項 32】 単分子膜が、自己組織化膜であることを特徴とする請求項 17～31 のいずれかに記載の単分子膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、活性水素を含む基材の表面に金属－酸素結合を介して単分子膜を形成する製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

活性水素を含む基材の表面に単分子膜を形成する方法として、例えば、乾燥雰囲気中で非水系の有機溶媒とシラン系界面活性剤を用いて調製した化学吸着液を基材表面に塗布し、前記有機溶媒を蒸発濃縮させつつ前記吸着液中の界面活性剤分子と基板表面とを化学反応させ前記界面活性剤分子を基板表面に一端で結合固定し、前記有機溶媒を蒸発させた後有機溶媒を用い基板表面に残った未反応の界面活性剤を洗浄除去する工程とを含むことを特徴とする化学吸着単分子膜の製造方法が知られている。（特許文献 1 を参照）

【0003】

また、少なくともアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させて、前記基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着膜を形成すること

を特徴とする化学吸着膜の製造方法が知られている。(特許文献2を参照)

【0004】

【特許文献1】

特開平11-147074号公報

【特許文献2】

特開平8-337654号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

特開平11-147074号公報には基板表面に塗布する方法として、基板を浸漬させる方法以外のロールコート法等の方法が記載されているが、用いられているシラン系界面活性剤が、クロロシラン化合物であり、基板処理に際に塩素ガスが発生しそれにより塗布液が加水分解を受ける等の塗布液の安定性に問題があった。特開平8-337654号公報には、塩素ガス等の発生がない方法としてアルコキシシラン系界面活性剤を用いる方法が記載されているが、成膜に時間がかかったり、基板を浸漬させる方法以外の塗布方法では単分子膜を形成できないという問題があった。

本発明は、基板を浸漬する方法以外の塗布方法でも、すばやく成膜でき、しかも不純物の少なく、緻密な単分子膜を形成することのできる製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、アルコキシ金属系界面活性剤を用い、アルコキシ基を活性化させる触媒を含む有機溶媒溶液中の水分量を所定量にすることにより、ロールコート法等の塗布方法でも緻密な単分子膜を速やかに形成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、

(1) 活性水素を含む基材の表面上への単分子膜製造方法において、水酸基、炭化水素オキシ基またはアシルオキシ基を加水分解性基とする金属系界面活性剤を

含む溶液をスピンコート法、ロールコート法、メイヤー法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、刷毛塗り法及びスプレー法からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の方法により塗布する工程を有することを特徴とする単分子膜製造方法に関し、

(2) 活性水素を含む基材の表面上への単分子膜製造方法において、該基板上に、炭化水素オキシ基またはアシルオキシ基を加水分解性基とする金属系界面活性剤を含む溶液を滴下し、滴下された溶液に上部より圧力をかけ基板上に拡散させることを特徴とする単分子膜製造方法に関し、

(3) 滴下された溶液に上部より圧力をかける方法が、基材表面にフィルム、シートまたは平板を重ねて圧延する方法であることを特徴とする (2) に記載の単分子膜製造方法、

(4) 塗布する工程の後、該基板を洗浄する工程を設けることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載の単分子膜製造方法、

(5) 塗布する工程の後、該基板を加熱する工程を設けることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載の単分子膜製造方法、

(6) 金属系界面活性剤を含む溶液が、さらに金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させる触媒を含む有機溶媒溶液であることを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載の単分子膜製造方法、

(7) 有機溶媒が、炭化水素系溶媒であることを特徴とする (6) に記載の単分子膜製造方法、

(8) 金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させる触媒が、金属酸化物、金属アルコキシド部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒、及び酸触媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする (1) ~ (7) いずれかに記載の単分子膜製造方法、

(9) 金属アルコキシドの部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有することを特徴とする (8) に記載の単分子膜製造方法、

(10) 金属アルコキシドの部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、金属アルコキシドに対し 0.5 ~ 2.0 倍

モル未満の水を用い、 $-100 \sim 20^{\circ}\text{C}$ で加水分解して得られた生成物であることを特徴とする(8)または(9)に記載の単分子膜製造方法、

(11) 金属酸化物または金属アルコキシド部分加水分解生成物中の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする(8)～(10)のいずれかに記載の単分子膜製造方法、

(12) 水酸基、炭化水素オキシ基、またはアシルオキシ基を加水分解性基とする金属系界面活性剤が、式(I)

【化3】



(式中、 R^1 は、1価炭化水素基、置換基を有する1価炭化水素基、1価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む1価炭化水素基、または、連結基を含む1価ハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、Xは、水酸基、炭化水素オキシ基、またはアシルオキシ基を表し、nは、 $1 \sim (m-1)$ のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが2以上の場合、 R^1 は、同一または相異なっているいてもよく、 $(m-n)$ が2以上の場合、Xは、同一または相異なっているいてもよい。)で表される化合物であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の単分子膜製造方法、

(13) 金属系界面活性剤を含む塗布する溶液が、所定量の水分を含む溶液であることを特徴とする(1)～(12)のいずれかに記載の単分子膜製造方法、

(14) 基材が、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、紙、繊維及び皮革から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする(1)～(13)のいずれかに記載の単分子膜製造方法、

(15) 単分子膜が、前記基材表面に金属-酸素結合を介して共有結合した化学吸着膜であることを特徴とする(1)～(14)のいずれかに記載の単分子膜製造方法、

(16) 単分子膜が、自己組織化膜であることを特徴とする(1)～(15)の

いずれかに記載の単分子膜の製造方法に関する。

【0008】

(17) 活性水素を含む基材の表面上へ、水酸基、炭化水素オキシ基またはアシルオキシ基を加水分解性基とする金属系界面活性剤を含む溶液をスピコート法、ロールコート法、メイヤー法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、刷毛塗り法及びスプレー法からなる群から選ばれる少なくとも1種の方法により塗布することによって得られることを特徴とする単分子膜に関し、

(18) 活性水素を含む基材の表面上へ、炭化水素オキシ基またはアシルオキシ基を加水分解性基とする金属系界面活性剤を含む溶液を滴下し、滴下された溶液に上部より圧力をかけ基板上に拡散させることにより得られることを特徴とする単分子膜に関し、

(19) 滴下された溶液に上部より圧力をかける方法が、基材表面にフィルム、シートまたは平板を重ねて圧延する方法であることを特徴とする(18)に記載の単分子膜、

(20) 塗布する工程の後、該基板を洗浄する工程を設けることを特徴とする(17)～(19)のいずれかに記載の単分子膜、

(21) 塗布する工程の後、該基板を加熱する工程を設けることを特徴とする(17)～(20)のいずれかに記載の単分子膜、

(22) 金属系界面活性剤を含む溶液が、さらに金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させる触媒を含む有機溶媒溶液であることを特徴とする(17)～(21)のいずれかに記載の単分子膜、

(23) 有機溶媒が、炭化水素系溶媒であることを特徴とする(22)に記載の単分子膜、

(24) 金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させる触媒が、金属酸化物、金属アルコキシド部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒、及び酸触媒からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(17)～(23)のいずれかに記載の単分子膜、

(25) 金属アルコキシドの部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有す

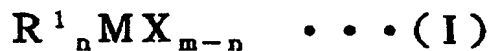
ることを特徴とする (24) に記載の単分子膜、

(26) 金属アルコキシドの部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、金属アルコキシドに対し 0.5～2.0 倍モル未満の水を用い、 $-100\sim 20^{\circ}\text{C}$ で加水分解して得られた生成物であることを特徴とする (24) または (25) に記載の単分子膜、

(27) 金属酸化物または金属アルコキシド部分加水分解生成物中の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする (24) ～ (26) のいずれかに記載の単分子膜、

(28) 水酸基、炭化水素オキシ基、またはアシルオキシ基を加水分解性基とする金属系界面活性剤が、式 (I)

【化 4】



(式中、 R^1 は、1 価炭化水素基、置換基を有する 1 価炭化水素基、1 価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む 1 価炭化水素基、または、連結基を含む 1 価ハロゲン化炭化水素基を表し、M は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、X は、水酸基、炭化水素オキシ基またはアシルオキシ基を表し、n は、 $1\sim(m-1)$ のいずれかの整数を表し、m は M の原子価を表し、n が 2 以上の場合、 R^1 は、同一または相異なっているいてもよく、 $(m-n)$ が 2 以上の場合、X は、同一または相異なっているいてもよい。) で表される化合物であることを特徴とする (17) ～ (27) のいずれかに記載の単分子膜、

(29) 金属系界面活性剤を含む塗布する溶液が、所定量の水分を含む溶液であることを特徴とする (17) ～ (28) のいずれかに記載の単分子膜、

(30) 基材が、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、紙、繊維及び皮革から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする (17) ～ (29) のいずれかに記載の単分子膜、

(31) 単分子膜が、前記基材表面に金属-酸素結合を介して共有結合した化学

吸着膜であることを特徴とする (17) ~ (30) のいずれかに記載の単分子膜

(32) 単分子膜が、自己組織化膜であることを特徴とする (17) ~ (31) のいずれかに記載の単分子膜に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる金属系界面活性剤としては、水酸基、炭化水素オキシ基、及びアシルオキシ基からなる群から選ばれる有機基を加水分解性基とし、加水分解性基を介して基体表面上の活性水素と反応して結合を形成することができ、該結合を形成し得る親水性部位と疎水性部位を同一分子内に有するものであれば、特に制限されないが、具体的には、特に式 (I) で表される化合物を好ましく例示することができる。

【0010】

式 (I) 中、 R^1 は、1 価炭化水素基、置換基を有する 1 価炭化水素基、1 価ハロゲン化炭化水素基、置換基を有する 1 価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む 1 価炭化水素基、または、連結基を含む 1 価ハロゲン化炭化水素基を表し、 n が 2 以上の場合には同一、または相異なってもよい。

【0011】

R^1 が 1 価炭化水素基である場合、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 1 ~ 30 のアルケニル基、またはアリアル基が好ましい。 R^1 が 1 価ハロゲン化炭化水素基である場合、該基とは炭化水素基中の水素原子の 1 個以上がハロゲン原子に置換された基をいい、アルキル基中の水素原子の 2 個以上がハロゲン原子に置換された基が好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

【0012】

R^1 がフッ素化アルキル基である場合、直鎖構造または分岐構造が好ましく、分岐構造である場合には、分岐部分が炭素数 1 ~ 4 程度の短鎖である場合が好ましい。また、末端炭素原子にフッ素原子が 1 個以上結合した基が好ましく、特に末端炭素原子にフッ素原子が 3 個結合した CF_3 基部分を有する基が好ましいが

、末端が、フッ素原子が置換しない炭化水素基で内部の炭素鎖にフッ素原子が置換した炭素鎖であっても構わない。

【0013】

また、フッ素化アルキル基中のフッ素原子数は、 $\left[\left(\text{フッ素化アルキル基中のフッ素原子数} \right) / \left(\text{フッ素化アルキル基に対応する同一炭素数のアルキル基中に存在する水素原子数} \right) \times 100 \right] \%$ で表現したときに、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましい。さらに、末端部分にアルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換されたペルフルオロアルキル部分を有し、金属原子との間に $-(CH_2)_h-$ （ h は1～6の整数であり、2～4の整数が好ましい）である基が存在する基が好ましい。該好ましい基の態様は、 R^1 が置換基や連結基を有する1価ハロゲン化炭化水素基である場合も同様である。

【0014】

R^1 が置換基を有する1価炭化水素基である場合、1価炭化水素基の水素原子が置換基に置換された基をいい、 R^1 が置換基を有する1価ハロゲン化炭化水素基である場合、1価ハロゲン化炭化水素基中の水素原子またはハロゲン原子の一部が置換基に置換された基をいう。これらの基中の置換基としては、カルボキシル基、アミド基、イミド基、エステル基、アルコキシ基または水酸基等が挙げられる。また、これらの基中の置換基の数は1～3個が好ましい。

【0015】

また、 R^1 が連結基を含む1価炭化水素基、または、連結基を含む1価ハロゲン化炭化水素基である場合、1価炭化水素基または1価ハロゲン化炭化水素の炭素-炭素結合間に連結基を含む基、または、1価炭化水素基または1価ハロゲン化炭化水素基の金属原子に結合する末端に連結基が結合した基が挙げられる。連結基としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ または $-CONR^{21}-$ （ R^{21} は水素原子またはアルキル基）等が好ましい。

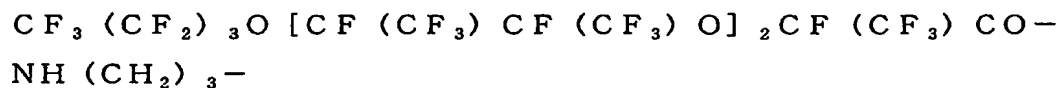
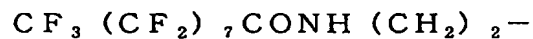
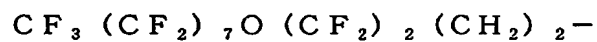
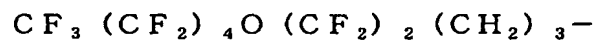
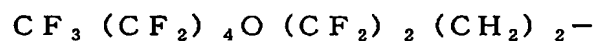
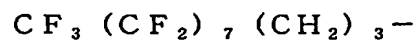
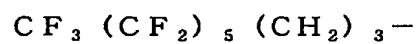
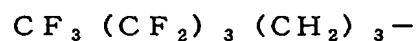
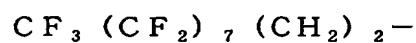
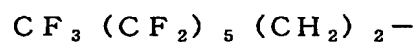
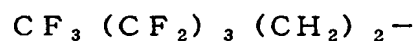
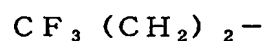
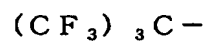
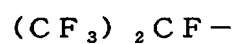
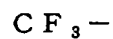
【0016】

これらのうち、撥水性、耐久性の観点から、 R^1 として、長鎖アルキル基、フッ素化アルキル基、または連結基を有するフッ素化アルキル基であるのが好ましい。 R^1 がフッ素化アルキル基または連結基を有するフッ素化アルキル基である

場合の具体例としては、下記の基を具体的に例示することができる。

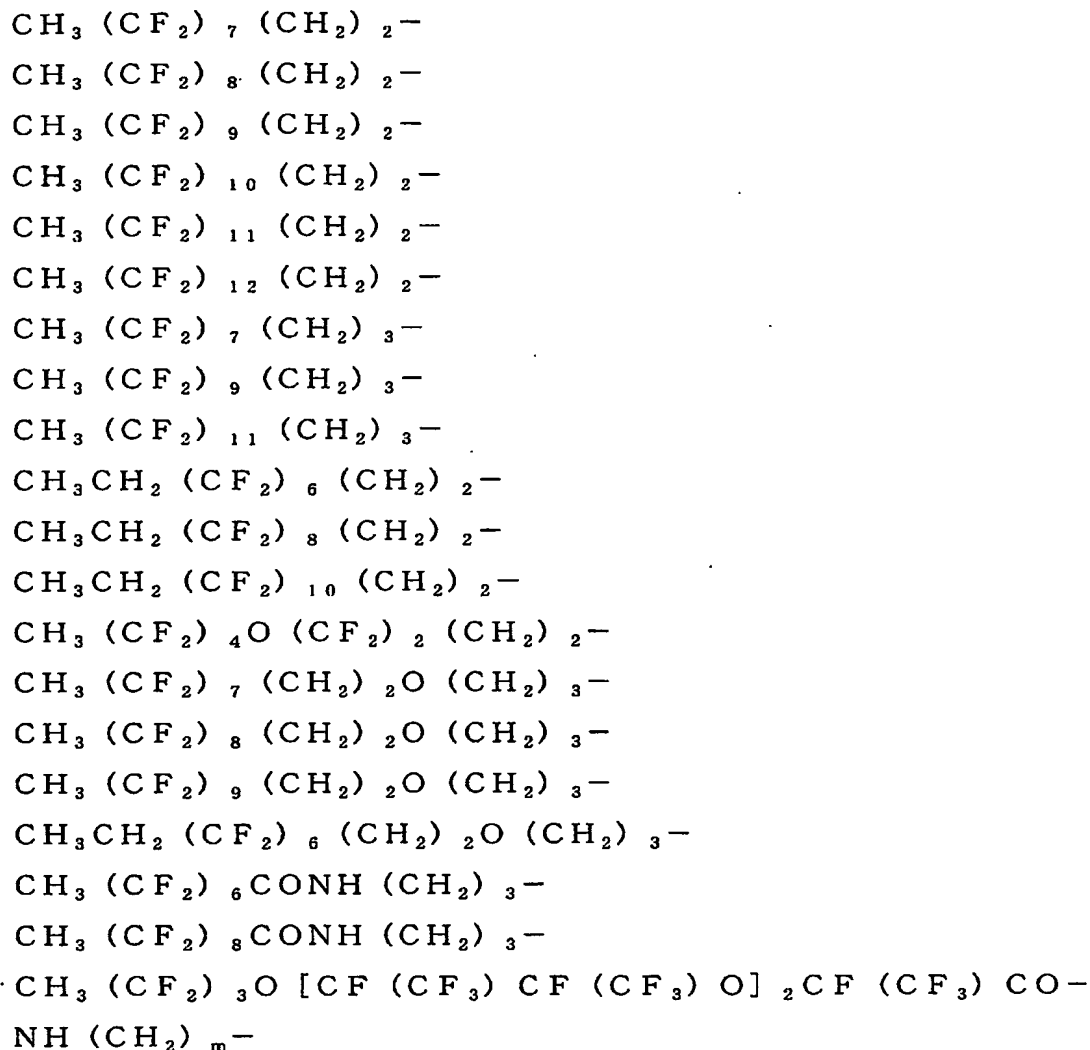
【0017】

【化5】



【0018】

【化6】



【0019】

式(I)中のXは、水酸基、炭化水素オキシ基、またはアシルオキシ基を表し、具体的には、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等のアルコキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロプロピルメチルオキシ、シクロヘキシル基、ノルボニルオキシ基等の脂環式炭化水素オキシ基、ビニルオキシ基、アリルオキシ基等のアルケニルオキシ基、プロパルギルオキシ基等のアルキニルオキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアラルキルオキシ基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等の芳香族炭化水素オキシ基、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾ

イルオキシ基等のアシルオキシ基等を例示することができる。

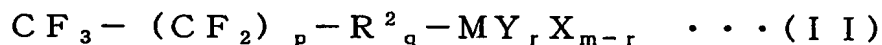
【0020】

式 (I) 中の n は、 $1 \sim (m-1)$ のいずれかの整数を表し、高密度の化学吸着膜を製造するためには、 1 であるのが好ましい。 M はケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる 1 種の原子を表し、原料の入手しやすさ、反応性等を考慮するとケイ素原子であるのが好ましい。

【0021】

式 (I) で表される化合物中、特に、式 (II)

【化 7】

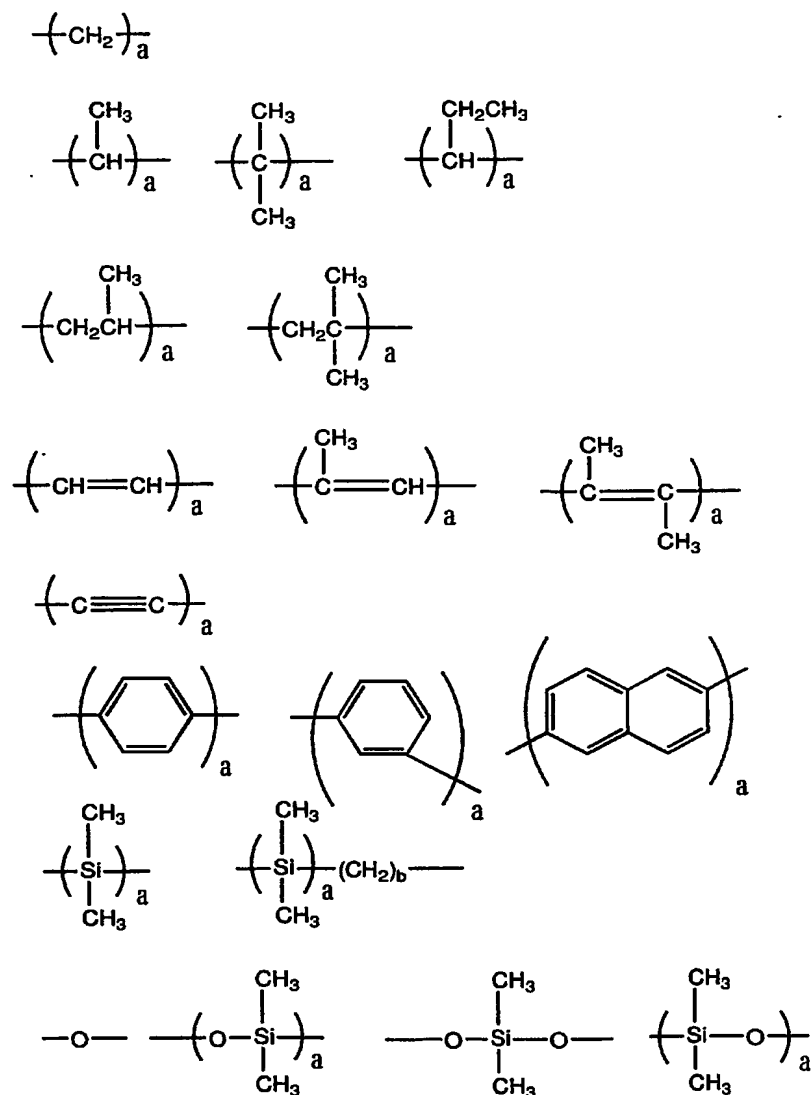


で表される化合物を好ましく例示することができる。

式 (II) 中、 R^2 は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリレーン基、または、ケイ素原子及び／または酸素原子を含む 2 価官能基を表す。具体的には、下記式に示す官能基を例示することができる。

【0022】

【化 8】



上記式中、a 及び b は 1 以上の任意の整数を表す。

【0023】

式 (II) 中、Y は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基、または含フッ素アルコキシ基を表す。r は、0 または 1 ~ (m-1) のいずれかの整数を表すが、高密度の吸着膜を製造するためには、r が 0 の場合が好ましい。

【0024】

式 (I) で表される化合物としては、式 (II) で表される化合物以外に

- (1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_g-\text{MY}_r\text{X}_{m-r}$
- (2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-(\text{CH}_2)_t-\text{MY}_r\text{X}_{m-r}$
- (3) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_u-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_v-\text{MY}_r\text{X}_{m-r}$
- (4) $\text{CF}_3\text{COO}-(\text{CH}_2)_w-\text{MY}_r\text{X}_{m-r}$

等の化合物を例示することができる。式中、 g 、 s 、 u 、 v 、及び w は、任意の整数を表すが、特に好ましい範囲として、 g は1～25、 s は0～12、 t は1～20、 u は0～12、 v は1～20、 w は1～25を例示することができ、 Y 、 X 、 r 及び m は、式(II)における意味と同じ意味を表す。

【0025】

式(I)で表される化合物として、具体的には、金属原子としてケイ素原子を代表して下記式で示す化合物を例示することができる。尚、 X については、アルコキシ基を代表して例示するが、例示した官能基に限定されず他の X として定義される加水分解性基を同様に用いることができる。

【0026】

【化9】

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}=\text{CH})_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$

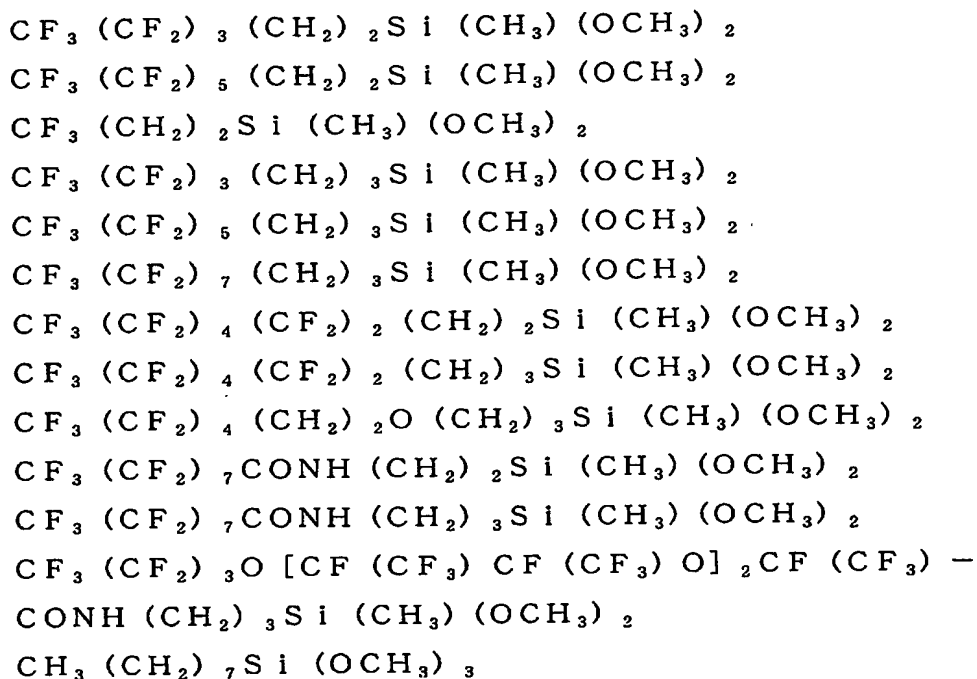
【0027】

【化10】

$\text{CF}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 \text{O} (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 \text{O} (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 \text{CONH} (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 \text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 \text{O} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF} (\text{CF}_3) \text{O}]_2 \text{CF} (\text{CF}_3)$
 $-\text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$

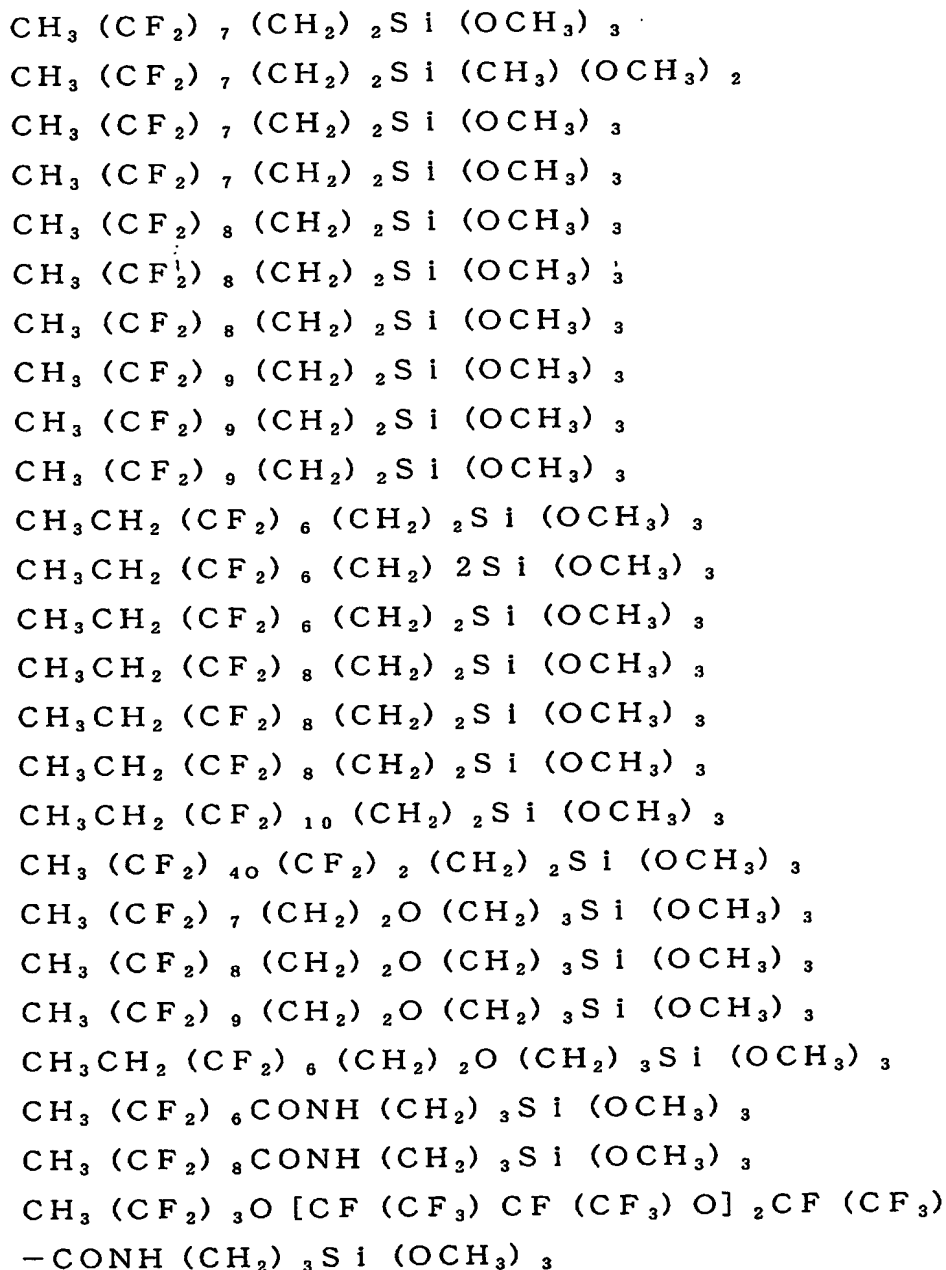
【0028】

【化11】



【0029】

【化12】



【0030】

本発明に用いられる金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させる触媒は、金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させ、縮合を促進させる触媒であれば、特に制限されないが、具体的には、金属酸化物、金属アルコキシド部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒、及び酸触媒からなる群から選ばれる少なくとも

1種の化合物を例示することができる。

【0031】

シラノール縮合触媒として、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル及びチタン酸エステルキレート等を例示することができ、具体的には、酢酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジオクテート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクタン酸第一スズ、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、2-エチルヘキセン酸鉄、ジオクチルスズビスオクチリチオグリコール酸エステル塩、ジオクチルスズマレイン酸エステル塩、ジブチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジメチルスズメルカプトプロピオン酸塩ポリマー、ジブチルスズビスアセチルアセテート、ジオクチルスズビスアセチルラウレート、チタンテトラエトキサイド、チタンテトラブトキサイド、チタンテトライソプロポキシド、チタンビス（アセチルアセトニル）ジプロピポキシド等が挙げられる。

【0032】

酸触媒として具体的には、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸等の鉱酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、炭酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸等を例示することができ、さらには、光照射によって酸を発生する光酸発生剤、具体的には、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート等を例示することができる。

【0033】

金属酸化物として具体的には、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる1種の金属からなる酸化物を好ましく例示することができる。金属酸化物は、ゾル、ゲル、固体状のもの何れも使用することができる。ゲル、ゾルの製造方法は、特に限定されず、例えばシリカゾルを例にとると、珪酸ナトリウム溶液を陽イオン交換する方法、シリコンアルコキシドを加水分解する方法等を例示することができる。特に、有機溶媒中に安定に分散しているゾルが好ま

しく、さらに、ゾルの粒子径が10～100 nmの範囲、さらに好ましくは、10～20 nmの範囲であるものが好ましい。ゾルの形状は特に限定されず、球状であっても、細長い形状であってもいずれでも用いることができる。

【0034】

具体的には、メタノールシリカゾル、IPA-ST、IPA-ST-UP、IPA-ST-ZL、NPC-ST-30、DMAC-ST、MEK-ST、MIBK-ST、XBA-ST、PMA-ST（以上、いずれも日産化学工業社製オルガノシリカゾルの商品名を表す。）等を例示することができる。

用いる金属酸化物の量は、形成される化学吸着膜に影響がでない量であれば特に制限されないが、特に、金属系界面活性剤に対して触媒量用いるのが好ましく、さらに、金属系界面活性剤1モル対して酸化物換算モル数で、0.001～1モル、さらに0.001～20モルの範囲で用いるのが好ましい。

【0035】

金属アルコキシド部分加水分解生成物は、金属アルコキシドを完全に加水分解した高次の構造体になる前のオリゴマーの状態で存在する物であれば、特に制限されない。

具体的には、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有する分散質を好ましく例示することができる。

【0036】

この場合、分散質とは、分散系中に分散している微細粒子のことをいい、具体的には、コロイド粒子等を例示することができる。また、有機溶媒は、有機物質で分散質を分散できるものであれば特に限定されず、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等の塩素系溶媒、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、また特開平9-2084

38号公報に記載されている二酸化チタン分散体の分散媒に用いられているメチルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタンシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等のシリコン等を例示することができ、後述するように、水で処理する反応を低温で行うためには、水の溶解度が大きく、低温で凝固しない溶媒が好ましく、具体的には低級アルコール系溶媒、エーテル系溶媒等を好ましく例示することができる。また、これらの溶媒は1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。混合溶媒として用いる場合には、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒と、メタノール、エタノール、イソプロパノール、t-ブタノール等の低級アルコール溶媒系の組み合わせが好ましく、さらに低級アルコール系溶媒としては、イソプロパノール、t-ブタノール等の2級以上のアルコール系溶媒が好ましい。その混合比は特に制限されないが、炭化水素系溶媒と低級アルコール系溶媒を、体積比で、99/1～1/1の範囲で用いるのが好ましい。

【0037】

この場合の酸または塩基は、凝結してできた沈殿を再び分散させる解膠剤として、また、後述するように、金属アルコキシド等を加水分解、脱水縮合させてコロイド粒子等の分散質を製造するための触媒として、及び生成した分散質の分散剤として機能するものであれば特に制限されず、酸として具体的には、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸等の鉱酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、炭酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸等を例示することができ、さらには、光照射によって酸を発生する光酸発生剤、具体的には、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート等を例示することができる。また、塩基として、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、アンモニア、ジメチルホルムアミド、ホスフィン等を例示することができる。

【0038】

また、この場合の分散安定化剤とは、分散質を分散媒中になるべく安定に分散させるために添加させる成分をいい、解膠剤、保護コロイド、界面活性剤等の凝

結防止剤等を示す。このような作用を有する化合物として、具体的には、キレート性の化合物を例示することができ、分子骨格中に少なくとも1個のカルボキシル基が含まれており、金属に対して強いキレート効果を有するものが好ましく、このような化合物として、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸等の多価カルボン酸、またはヒドロキシカルボン酸等を例示することができ、さらに、ピロリン酸、トリポリリン酸等を例示することができる。また、同じく金属原子に対して強いキレート能力を有する多座配位子化合物として、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、2, 4-ヘキサレンジオン、2, 4-ヘプタレンジオン、3, 5-ヘプタレンジオン、2, 4-オクタレンジオン、2, 4-ノナレンジオン、5-メチル-ヘキサレンジオン等を例示することができる。また、その他、脂肪族アミン系、ハイドロステアリン酸系、ポリエステルアミンとして、スルパース3000、9000、17000、20000、24000（以上、ゼネカ社製）、Disperbyk-161、-162、-163、-164（以上、ビックケミー社製）等を例示することができ、特開平9-208438号公報、特開平2000-53421号公報等に記載されているジメチルポリシロキサン・メチル（ポリシロキシアルキレン）シロキサン共重合体、トリメチルシロキシケイ酸、カルボキシ変性シリコンオイル、アミン変性シリコン等のシリコン化合物等を例示することができる。

【0039】

凝集せずに安定に分散している状態とは、有機溶媒中、金属-酸素結合を有する分散質が、凝結して不均質に分離していない状態を表し、好ましくは透明で均質な状態を表す。この場合、透明とは、可視光における透過率が高い状態をいい、具体的には、分散質の濃度を酸化物換算で0.5重量%とし、石英セルの光路長を1cmとし、対象試料を有機溶媒とし、光の波長を550nmとする条件で測定した分光透過率で表して好ましくは80~100%の透過率を表す状態をいう。また、本発明の分散質の粒子径は特に限定されないが、可視光における高い透過率を得るためには、その粒子径を1~100nmの範囲とするのが好ましく

、1～50 nm、さらには1～10 nmの範囲とするのが好ましい。

【0040】

このような分散質を構成する金属原子として具体的には、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛を好ましく例示することができる。

金属アルコキシドとして具体的には、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9-t)_4$ などのケイ素アルコキサイド、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などのチタンアルコキサイド、 $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などのジルコニウムアルコキサイド、 $\text{Al}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ などのアルミニウムアルコキサイド、 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ などのゲルマニウムアルコキサイド、 $\text{In}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ などのインジウムアルコキサイド、 $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などのスズアルコキサイド、 $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$ などのタンタルアルコキサイド、 $\text{W}(\text{OCH}_3)_6$ 、 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 、 $\text{W}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_6$ 、 $\text{W}(\text{OC}_4\text{H}_9)_6$ などのタングステンアルコキサイド、 $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などの亜鉛アルコキサイド、 $\text{Pb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などの鉛アルコキサイド等を例示することができる。

また、前記元素2種以上の金属アルコキシド間での反応により得られた複合アルコキシド、あるいは、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドと1種もしくは2種以上の金属塩との反応により得られた複合アルコキシドであってもよい。さらには、これらを組み合わせて使用することも可能である。

【0041】

2種以上の金属アルコキシド間での反応により得られる複合アルコキシドとして具体的には、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドと遷移金属のアルコキシドとの反応により得られた複合アルコキシドや、第3B族元素の組合せにより得られる錯塩としての複合アルコキシドを例示することができ、より

具体的には、 BaTi(OR)_6 、 SrTi(OR)_6 、 BaZr(OR)_6 、 SrZr(OR)_6 、 LiNb(OR)_6 、 LiTa(OR)_6 、および、これらの組合せ、 LiVO(OR)_4 、 $\text{MgAl}_2(\text{OR})_8$ 等を例示することができる。また、 $(\text{RO})_3\text{SiOAl(OR')}_2$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOTi(OR')}_3$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOZr(OR')}_3$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOB(OR')}_2$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiONb(OR')}_4$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOTa(OR')}_4$ 等のシリコンアルコキシドとの反応物やその縮重合物をさらに例示することができる。ここで、RおよびR' は、アルキル基を示す。また、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドと1種もしくは2種以上の金属塩との反応により得られる複合アルコキシドとして、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩などの金属塩とアルコキシドとの反応により得られる化合物を例示することができる。

金属アルコキシドのアルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、含有酸化物濃度、有機物の脱離の容易さ、入手の容易さ等から、炭素数1～4がより好ましい。

【0042】

本発明に用いられる金属アルコキシドの部分加水分解生成物として、具体的には、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、上記例示した金属アルコキシドに対し0.5～2.0倍モル未満の水を用い、 -100°C から有機溶媒還流温度範囲で加水分解して得られた部分加水分解生成物を、好ましく例示することができる。

【0043】

さらに、金属アルコキシド部分加水分解生成物の好ましい製造方法としては、
(1) 有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、金属アルコキシドに対し0.5～1.0倍モル未満の水を添加する、
(2) 有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、 -20°C 以下、好ましくは $-50\sim-100^\circ\text{C}$ の範囲で、金属アルコキシドに対し1.0～2.0倍モル未満の水を添加する
といういずれかの方法を例示することができる。また、上記(1)で設定した水の量を用いて任意の温度で処理を行った後、 -20°C 以下の温度条件下で、水の

量をさらに追加して反応を行うこともできる。

【0044】

用いる水は、中性であれば特に制限されないが純水または蒸留水を用いるのが好ましく、その量は、上記規定した範囲であれば特に制限されず、目的とする性質を有する分散質によって任意に選択することができる。

上記(1)における金属アルコキシドと水との反応は、有機溶媒中で行うこともできるが、有機溶媒を用いずに直接金属アルコキシドと水を混合することにより行うこともできる。

【0045】

金属アルコキシドと水との反応は、金属アルコキシドの有機溶媒溶液に有機溶媒で希釈した水を添加する方法、水が懸濁または溶解した有機溶媒中に、金属アルコキシド、または有機溶媒の希釈溶液を添加する方法、いずれの方法でも行うことができるが、水を後から添加する方法が好ましい。

金属アルコキシドの有機溶媒中の濃度は、急激な発熱を抑制し、攪拌が可能な流動性を有する範囲であれば特に限定されないが、通常、5～30重量%の濃度範囲で行うのが好ましい。

【0046】

上記(1)における金属アルコキシドと水との反応において、その反応温度は特に制限されず、 $-100\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲で行うことができ、通常、 -20°C ～用いた有機溶媒または加水分解によって脱離してくるアルコールの沸点の範囲で行われる。

上記(2)における水の添加温度は、金属アルコキシドの安定性に依存するものであり、 -20°C 以下の温度であれば特に限定されないが、金属アルコキシドの種類によっては、金属アルコキシドへの水の添加を $-50^{\circ}\text{C}\sim -100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行うことがより好ましい。低温で水を添加し、一定時間熟成した後、室温から用いた溶媒の還流温度で加水分解、脱水縮合反応をさらに行うこともできる。

【0047】

用いる金属アルコキシド部分加水分解生成物の量は、形成される化学吸着膜に

影響がでない量であれば特に制限されないが、特に、金属系界面活性剤に対して触媒量用いるのが好ましく、さらに、金属系界面活性剤 1 モル対して酸化物換算モル数で、0.001～1 モル、さらに、0.001～0.2 モルの範囲で用いるのが好ましい。

【0048】

本発明に用いられる単分子膜製造用溶液中の金属系界面活性剤の含有量は、特に制限はないが、緻密な単分子膜を製造するためには、0.1～30 重量%の範囲が好ましい。

また、加水分解性基を活性化させる触媒量は、金属系界面活性剤 1 モルに対して 0.001～1.0 モルの範囲が好ましい。

【0049】

本発明の単分子膜の製造方法は、上記した金属系界面活性剤を含む溶液を、スピンコート法、ロールコート法、メイヤーバー法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、刷毛塗り法及びスプレー法からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の方法により基材表面上に塗布する工程を有することを特徴とする。

【0050】

また、該基板上に、炭化水素オキシ基またはアシルオキシ基を加水分解性基とする金属系界面活性剤を含む溶液を滴下し、滴下された溶液に上部より圧力をかけ基板上に拡散させることを特徴とする。滴下する量、及び場所等には特に制限がなく、単分子膜を形成させる場所、面積に応じて適宜選択することができる。

滴下された溶液に上部より圧力をかける方法は、滴下した液が基板上に拡散するように液上部より圧力をかける方法であれば特に制限されず、具体的には、基材表面にフィルム、シートまたは平板を重ねてさらにその上からローラー等で圧延する方法等を例示することができる。

【0051】

上記した金属系界面活性剤を含む溶液は、上記した金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させる触媒をさらに含む有機溶媒溶液であるのが好ましい。

用いられる有機溶媒として、具体的には水を含まない炭化水素系溶媒あるいはフッ化炭素系溶媒やシリコン系溶媒を特に好ましく例示することができ、特に

沸点が100～250℃のものが使用し易い。具体的には、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油ナフサ、ソルベントナフサ、石油エーテル、石油ベンジン、イソパラフィン、ノルマルパラフィン、デカリン、工業ガソリン、灯油、リグロイン、ジメチルシリコーン、フェニルシリコーン、アルキル変性シリコーン、ポリエーテルシリコーン、 $\text{CBr}_2\text{ClCF}_3$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHFCl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CBrFCBrF}_2$ 、 $\text{CClF}_2\text{CClFCF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{Cl}$ 等フロン系溶媒や、フロリナート（3M社製品）、アフルード（旭ガラス社製品）等がある。なお、これらは1種単独で用いても良いし、良く混ざるものなら2種以上を組み合わせてもよい。

【0052】

該溶液を基材表面に接触させる温度は、該溶液が安定性を有する範囲であれば、特に制限されず、例えば、室温から溶液に用いた溶媒の還流温度範囲で行うことができる。温度は、該溶液を加熱しても、また、基板そのものを加熱することによっても行うことができる。基材表面に接触させる工程は、1度に長い時間行うことも、短時間に数回に分けて行うこともできる。

【0053】

また、本発明の単分子膜を形成させるために塗布する溶液中には、所定量の水を含有させておくのが好ましい、塗布液中における水分量は、金属系界面活性剤同士が縮合し基体表面への化学吸着が阻害される、緻密な単分子膜が製造できない、有効に用いることのできる金属系界面活性剤の量を損失する、または活性化させる触媒が失活する等の問題がおきない範囲以下の量が好ましい。具体的には、50ppm以上が好ましく、また、50ppmから有機溶媒への飽和水分量の範囲、より具体的には、50～1000ppmの範囲が好ましい。50ppm未満では、迅速に化学吸着膜の形成が行えず、1000ppmより大きい場合には、金属界面活性剤等が失活するという問題がある。

尚、ここで示す水分量は、カールフィッシャー法で測定した値を示し、その方法原理を用いた装置で測定した値であれば、測定装置については特に限定されな

い。

【0054】

また、塗布液中の水分量は、使用状態、及び保存状態によって大気中に揮散等の原因により、塗布液中の水分量が減少した場合には、水分を何らかの方法により所定量以上に保持することが好ましい。所定量とは、上記した水分量の条件を満たす量が好ましく、水分量をそのように保持することにより、塗布する工程を液を一度の操作で交換することなく複数回繰り返し行なっても、緻密な単分子膜の形成を行うことができる。特に、各基板に1回の塗布工程操作で、しかも、該溶液に接触した全面に緻密で均質な単分子膜を、短時間の接触時間で複数枚の基板上に形成させる場合に、本発明の方法を好適に用いることができる。

この場合、同一溶液とは、1回の塗布工程操作を行った後その溶液を全部または一部を廃棄して新たな溶液に交換する場合を除く意味であり、後述するように、何らかの方法で水分量を所定量以上に保持した溶液は、同一溶液として含むものとする。

【0055】

上記した水分量を所定量以上に保持する手段として具体的には、

- ①有機溶媒溶液に接触して水層を設ける、
 - ②有機溶媒溶液中に、保水することができる物質を、好ましくは水を含ませた状態で共存させる、
 - ③有機溶媒溶液を、水分を含む気体に接触させる、
 - ④適宜水を添加する、
- 等を例示することができ、上記のいずれかの方法を単独で採用可能であるが、併用してもよい。

また、用いる水は、中性であれば特に制限されないが純水または蒸留水を用いるのが好ましい。また、用いる有機溶媒溶液は、無水のものでも、あらかじめ一定量の水分含むものでも構わない。

【0056】

上記①で例示した手段において、炭化水素系溶媒等の水層と分離する溶媒を用いた場合には、例えば有機溶媒層と分離した形で水層を共存させておく方法、ま

たは有機溶媒溶液を水層中に循環または通過させ分離した有機溶媒層を用いる方法等を例示することができ、低級アルコール等の水層と分離しない溶解度の大きい有機溶媒等を用いた場合には、有機溶媒は浸透しないが、水が浸透するような膜を介在させて有機溶媒溶液と水層を接触させる方法等を例示することができる。

【0057】

上記②で例示した手段において、保水することができる物質としては、有機溶媒溶液中において水を分離せずに有機溶媒溶液中に浮遊しない物質が好ましく、具体的には、吸水性高分子等の有機系保水材、ゼオライト、珪酸白土、バーミキュライト、多孔質セラミック等の無機系保水材等を例示することができるが、ゴミ等の混入が避けられる等の理由から、特にガラス繊維フィルターが特に好ましい。また、保水することのできる物質として、溶液中に水を核とするミセル分子を形成することのできる化合物、具体的には、界面活性剤等を例示することができる。また、有機溶媒への水の溶解度をあげるために親水性の溶媒を用いる方法も考えられるが、この場合の極性溶媒も便宜上保水することのできる物質として含むこととする。上記した保水することのできる物質に水分を含ませた状態で溶液中に共存させるのが好ましい。含ませる水分量は、特に制限されないが、有機溶媒溶液中で水が保水することのできる物質と分離して遊離していない状態になるまでの水分量が好ましい。また、水分を適宜添加して保水できる物質に含ませることもできる。また、保水することのできる物質を、溶液と外気の界面または、外気から連続して溶液内に設けることにより、外気の湿気等を吸湿することにより、水分量を溶液に補給することもできる。

【0058】

また、上記③に例示した手段において、用いる気体は、溶液中の各成分に影響を及ぼさないものであれば特に制限されず、具体的には、空気、窒素ガス、アルゴンガス等を例示することができる。気体に水分を含ませる方法として、具体的には、ガスを水中に潜らせる、ガスを水または温水表面に接触させる等の水とガスを接触させる方法、水蒸気を含むガスをそのまま用いる、または一部ガスで希釈して用いる方法等を例示することができる。また、気体を加湿する方法として

、具体的には、蒸気加湿法、水噴霧加湿法、または気化加熱法等を例示することができる。水分を含んだ気体と有機溶媒溶液を接触させる方法として、具体的には、水分を含んだ気体を有機溶媒溶液中に吹き込むまたは有機溶媒溶液表面に吹き付ける方法、水分を含んだ気体雰囲気下に有機溶媒溶液を必要に応じて攪拌しながら放置する方法、また、有機溶媒溶液を、加湿された雰囲気下に、必要に応じて攪拌して放置する方法等を例示することができる。また、加湿された雰囲気下で、基板に有機溶媒溶液を塗布する工程を行うこともできる。また、水分を含んだ気体を吹き込む方法においては、必要に応じて吹き込み装置、清浄装置、ろ過装置等を付設するのが好ましい。

【0059】

また、上記④に例示した手段において、具体的には、有機溶媒溶液中の水分量の減少を観測し、減少量に応じて水または、相溶性を有する有機溶媒もしくは同一の有機溶媒で希釈した水を適宜追加する方法、一定量の水を含有する同一組成の有機溶媒溶液を供給する方法等を例示することができる。また、上記した方法で塗布を行う直前または同時に、溶液に水分を供給し塗布を行うこともできる。

【0060】

また、該溶液を基板表面に接触させた後、膜表面に付着した余分な試剤、不純物を除去するために、基板表面を洗浄する工程を設けることもできる。洗浄工程を設けることにより、より膜厚を制御することができる。洗浄方法は、表面の付着物を除去できる方法であれば、特に制限されず、具体的には、金属系界面活性剤を溶解し得る溶媒中に基体を浸漬させる方法、真空中または、常圧下大気中に放置して蒸発させる方法、乾燥窒素ガス等の不活性ガスをブローして吹き飛ばす方法等を例示することができる。

上記洗浄工程の後、基板表面上に形成された膜を安定化させるために、加熱するのが好ましい。加熱する温度は、基板、膜の安定性によって適宜選択することができる。

【0061】

本発明の単分子膜製造方法は、基材表面の活性水素を介して何らかの相互作用で吸着して形成される薄膜の製造に用いることができるが、特に基材表面に金属

—酸素結合を介して共有結合した単分子膜の製造に適しており、さらに自己組織化膜である場合に好適に用いることができる。

【0062】

そのような基材としては、表面に活性水素を含む基材であれば、特に制限はされず、特に表面に水酸基 ($-OH$) を持つ基材が好ましく、例えば、Al、Cu 若しくはステンレス等の金属、ガラス、セラミックス、紙、天然繊維、皮革その他親水性基材が挙げられる。なお、プラスチックや合成繊維のような表面に水酸基を持たない物質であれば、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気中で、例えば 100W で 20 分程度処理若しくはコロナ処理して親水性基を導入するのが好ましい。親水性基としては、水酸基 ($-OH$) に限らず、活性水素を有する $-COOH$ 、 $-CHO$ 、 $=NH$ 、 $-NH_2$ 等の官能基等でも良い。もっとも、ポリアミド樹脂やポリウレタン樹脂の場合は、表面にイミノ基 ($-NH$) が存在しており、このイミノ基 ($-NH$) の活性水素と化学吸着剤のアルコキシシリル基等 ($-SiOA$) とが脱アルコール反応し、シロキサン結合 ($-SiO-$) を形成するのでとくに表面処理を必要としない。

【0063】

また、表面に活性水素を持たない基材に対して、予め $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 SiH_2Cl_2 、 $Cl-(SiCl_2O)_b-SiCl_3$ (b は整数) から選ばれる少なくとも一つの化合物を接触させ、脱塩化水素反応させ、表面に活性水素を有するシリカ下地層を形成させることによって、同様に本発明の基材として用いることができる。

【0064】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲は実施例に限定されるものではない。

【0065】

【実施例】

(1) 触媒の調製

窒素ガス置換した 4 つ口フラスコ中で、チタンテトライソプロポキシド (日本曹達 (株) 製 A-1) 530 g をトルエン 1960 g に溶解し、エタノール / ドラ

イアアイスバスで -15°C に冷却した。別に、イオン交換水 30.4 g （モル比（ $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ ） $=0.9$ ）をイソプロパノール 274 g に混合し、上記4つコラスコ中へ攪拌しながら90分間で滴下し、加水分解を行なった。滴下中は、コラスコ内の液温を $-15\sim-10^{\circ}\text{C}$ に維持した。滴下終了後、 -10°C で30分間、室温まで昇温後1時間攪拌を続け、無色透明の液体を得た。この溶液をエタノール/ドライアイスバスで -80°C に冷却し、イオン交換水 20.3 g （モル比（ $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ ） $=0.6$ ）とイソプロパノール 183 g の混合溶液を90分間で滴下、攪拌した。滴下終了後、3時間かけて室温に戻し、この溶液を $90\sim100^{\circ}\text{C}$ で2時間還流し、酸化チタン換算濃度で5重量%の無色透明な部分加水分解溶液（C-1）を得た。この溶液は、平均粒径が 5.6 nm でシャープな単分散性のゾルであった。

【0066】

（2）単分子膜形成用化合物

単分子膜形成用溶液の調製用の金属系界面活性剤として、下記のM-1を用いた。

M-1：n-オクタデシルトリメトキシシラン（ODS）：Gelest社製

【0067】

（3）単分子膜形成用溶液の調製方法

水分量 350 ppm のトルエンに金属系界面活性剤M-1を最終濃度が0.5重量%になるように加え、室温で30分間攪拌した。次に、この溶液に触媒C-1を表1に示す所定量滴下し、滴下終了後、室温で3時間攪拌した。これらの溶液 100 g を瓶に移し、十分に水をしみ込ませた直径 3 cm のガラス繊維濾紙（東洋濾紙GA-100）を瓶の底に沈ませて蓋をした。室温で2時間静置し、単分子膜形成用溶液（SA-1）を得た。水分量は 550 ppm であった。

尚、水分量は、電量滴定法カールフィッシャー水分計（（株）ダイアインスツルメンツ社製CA-07）により測定した。

【0068】

【表 1】

単分子膜 形成用溶液	触媒 (C)	M-1とC との混合比 率 (X) * ¹	水分量 (p p m)	
			処理前の 水分量 * ²	化学吸着膜形成 用溶液の水分量
SA-1	C-1	90:10	350	550

*¹ X = (M-1 のモル数) : (C 溶液中の金属成分の金属酸化物換算モル数)

【0069】

(5) 単分子膜の形成方法 (I)

超音波洗浄およびオゾン洗浄したソーダライムガラス基板 (SLG)、無アルカリガラス基板 (旭硝子製 AN100) およびシリコンウェーハー (Si) 上に、低圧スプレーガンにより、化学吸着膜形成用溶液 SA-1 を基板全面が濡れるまで吹きつけた後、10秒後、再度全面に SA-1 溶液を吹きつけた。一度目に吹きつけた瞬間には、基板全面で SA-1 溶液は良好な濡れ性を示していた。二度目の吹きつけをすると、基板表面は SA-1 溶液を弾くようになった。この弾きを確認した後、トルエン溶媒だけを同スプレーガンにより吹きつけ、表面の洗浄を行った。その後、60℃で10分間乾燥し、化学吸着膜を得た。

以下に示す方法にて測定した化学吸着膜の評価結果をまとめて表 2 に示す。

【0070】

(6) 単分子膜の形成方法 (II)

超音波洗浄およびオゾン洗浄したソーダライムガラス基板 (SLG)、無アルカリガラス基板 (旭硝子製 AN100) およびシリコンウェーハー (Si) 上に、化学吸着膜形成用溶液 SA-1 を滴下した後、ポリエステル製フィルムを被せ、ゴムローラーでフィルム上を擦り、基板とフィルムの間で、SA-1 溶液を均一に薄く展開した。この状態で、所定時間静置した後、フィルムを剥がし、基板をトルエン中で超音波洗浄した後、60℃で10分間乾燥し、化学吸着膜を得た。

以下に示す方法にて測定した化学吸着膜の評価結果をまとめて表 2 に示す。

【0071】

(7) 化学吸着膜の評価

化学吸着膜の評価方法を以下に示す。

<接触角測定>

各試料の表面にマイクロシリンジから水、トルエンを5 μ lを滴下した後、60秒後に、接触角測定器（エルマ（株）社製、360S型）を用いて接触角を測定した。

<膜の密着性>

得られた化学吸着膜を水中で超音波洗浄を1時間行い再度接触角を測定し、超音波洗浄前の値と比較し、同様の値を示し変化なかったものを○、接触角の低下が見られたものは×として評価した。

<XPS分析>

膜中の元素の分析は、XPS装置（Quntum 2000）（アルバックファイ（株）製）を用いた。

【0072】

【表2】


	単分子膜	膜形成方法	基板	静置時間	膜の接触角（°）		膜の密着性
					水	トルエン	
実施例	SAM-1	(I)	SLG	-	105	35	○
	SAM-2	(I)	AN100	-	106	36	○
	SAM-3	(I)	Si	-	102	30	○
	SAM-4	(II)	SLG	1分	106	36	○
	SAM-5	(II)	AN100	2分	104	34	○
	SAM-6	(II)	Si	5分	105	32	○

【0073】

表2より、形成方法（I）及び（II）等の方法でも、短時間に撥水性・撥油性・密着性の良好な単分子膜が得られることがわかった。従来、アルコキシ基等の加水分解性基を有する金属系界面活性剤は、ディップ法のみでしか、単分子膜を製造することができないと考えられており、本発明の方法を用いることにより、少量の溶液で大型基板への単分子膜の製造ができるようになった。尚、単分子膜であることは、XPS分析を行うことによりわかった。

【0074】

【発明の効果】



以上述べたように、本発明の方法により、不純物の少ない緻密な自己組織化単分子膜を、汎用性のある装置で高速に基板に形成できる。このような、単分子膜は、エレクトロニクス製品、特に電化製品、自動車、産業機器、鏡、眼鏡レンズ等の耐熱性、耐候性、耐摩耗性超薄膜コーティングを必要とする機器に極めて容易に適用でき、産業上の利用価値は高いといえる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明は、すばやく成膜でき、しかも不純物の少なく、緻密な単分子膜を形成することのできる製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】

活性水素を含む基材の表面上への単分子膜製造方法において、水酸基、炭化水素オキシ基またはアシルオキシ基を加水分解性基とする金属系界面活性剤を含む溶液をスピコート法、ロールコート法、メイヤー法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、刷毛塗り法及びスプレー法からなる群から選ばれる少なくとも1種の方法により塗布する工程を有することを特徴とする単分子膜製造方法。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-109835
受付番号	50300619677
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成15年 4月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 4月15日
-------	-------------

次頁無



特願 2003-109835

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000004307]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

氏名

日本曹達株式会社